



JP11319485

Biblio

Page 1

esp@cenet



## TREATMENT OF PERFLUORIDE AND TREATING DEVICE THEREFOR

Patent Number: JP11319485

Publication date: 1999-11-24

Inventor(s): IRIE KAZUYOSHI; MORI TOSHIHIRO; YOKOYAMA HISAO; TOMIYAMA TAKAYUKI; TAKANO TOSHIHIDE; TAMADA SHIN; SUGANO SHUICHI

Applicant(s): HITACHI LTD; HITACHI ENG CO LTD; HITACHI KYOWA ENGINEERING CO LTD

Requested Patent: ☐ JP11319485

Application Number: JP19980323145 19981113

Priority Number (s):

IPC Classification: B01D53/70 ; B01D53/34 ; B01D53/68 ; B01D53/86

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the clogging of a catalyst bed to improve the decomposition reaction of a perfluoride.

**SOLUTION:** A waste gas containing a perfluoride (PFC) and SiF<sub>4</sub> and discharged from a semiconductor producing device is introduced into a pre-spray 11 and brought into contact with water to convert Si to SiO<sub>2</sub> to remove. The waste gas discharged from the pre-spray 11 is mixed with a reaction water and heated to 700 deg.C by a heater 12. After that, the gas containing PFC is introduced into the catalyst bed 14 filled with an alumina based catalyst. The PFC is decomposed by the catalyst into HF and CO<sub>2</sub>. The high temp. waste gas discharged from the catalyst bed 14 and containing CO<sub>2</sub> and HF is cooled in a cooling device and introduced into a removing device 17 to remove HF. Because Si in the waste gas is removed, the clogging of the catalyst bed caused by SiO<sub>2</sub> generated by the reaction of SiF<sub>4</sub> with the reaction water is prevented.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Ref. 2.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-319485

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 0 1 D 53/70		B 0 1 D 53/34	1 3 4 E
53/34	Z A B		Z A B
53/68			1 3 4 C
53/86		53/36	G

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-323145

(22) 出願日 平成10年(1998)11月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-313089

(32) 優先日 平9(1997)11月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 390023928

日立エンジニアリング株式会社

茨城県日立市幸町3丁目2番1号

(71) 出願人 000233228

日立協和エンジニアリング株式会社

茨城県日立市弁天町3丁目10番2号

(72) 発明者 入江 一芳

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

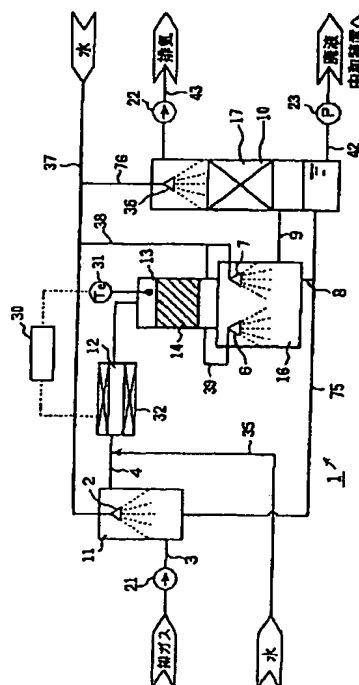
(54) 【発明の名称】 過弗化物の処理方法及びその処理装置

(57) 【要約】

【課題】 触媒層の閉塞を防止して過弗化物の分解反応を向上する。

【解決手段】 過弗化物 (PFC) 及び  $\text{SiF}_4$  が含まれる半導体製造装置の排ガスが、前置スプレー11内に導入されて水と接触され、 $\text{Si}$  が  $\text{SiO}_2$  となって除去される。前置スプレー11から排出された排ガスは、反応水と混合され、加熱器12によって700℃の温度に加熱される。その後、PFCを含む排ガスは、アルミナ系触媒が充填された触媒層14に導かれる。PFCは触媒によってHFと $\text{CO}_2$ に分解される。触媒層14から排出された $\text{CO}_2$ 及びHFを含む高温の排ガスは、冷却装置16内で冷却される。その後、排ガスは除去装置17に導かれ、HFが除去される。排ガス中の $\text{Si}$ が除去されるので、 $\text{SiF}_4$ と反応水との反応で生成される $\text{SiO}_2$ によって触媒層14が閉塞することを防止できる。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】過弗化物及びケイ素を含む排ガスからこのケイ素分を除去し、その後、水及び水蒸気のいずれかが添加された、前記過弗化物を含む排ガスを、加熱して、触媒が充填された触媒層に供給し、前記排ガスに含まれた前記過弗化物を前記触媒によって分解し、前記過弗化物の分解によって生じた分解ガスを含む排ガスを冷却して排気する過弗化物の処理方法。

【請求項 2】前記加熱は前記排ガスの温度が 650℃以上になるように行う請求項 1 の過弗化物の処理方法。

【請求項 3】前記排ガスが 650℃～750℃の範囲に加熱される請求項 2 の過弗化物の処理方法。

【請求項 4】前記冷却された排ガスから酸性ガスを除去する請求項 1 または請求項 2 の過弗化物の処理方法。

【請求項 5】前記排ガスからのケイ素の除去は、前記ケイ素を含む排ガスと水とを接触させることにより行う請求項 1 の過弗化物の処理方法。

【請求項 6】前記分解ガスを含む排ガスの冷却は、前記排ガスと冷却水との接触によって行う請求項 5 の過弗化物の処理方法。

【請求項 7】前記排ガスからのケイ素の除去は、第 1 ケイ素除去装置及び第 2 ケイ素除去装置を用いて行われ、前記第 1 ケイ素除去装置から排出された前記排ガスを、前記第 2 ケイ素除去装置に供給し、前記第 2 ケイ素除去装置内で水と前記排ガスとを接触させ、前記第 1 ケイ素除去装置内で、前記排ガスと、前記第 1 ケイ素除去装置から排出された排水及び前記分解ガスを含む排ガスを冷却した前記冷却水の混合水とを接触させる請求項 6 の過弗化物の処理方法。

【請求項 8】前記水蒸気は、前記触媒層から排出された前記排ガスと水との熱交換によって生成される請求項 1 の過弗化物の処理方法。

【請求項 9】前記触媒がアルミナ系触媒である請求項 1 の過弗化物の処理方法。

【請求項 10】前記排ガスは半導体製造装置から排出された排ガスである請求項 1 乃至請求項 9 のいずれかの過弗化物の処理方法。

【請求項 11】過弗化物及びケイ素を含む排ガスからこのケイ素分を除去するケイ素除去装置と、前記ケイ素除去装置の排出後に水及び水蒸気のいずれかが添加された前記過弗化物を含む排ガスを、加熱する加熱装置と、前記加熱装置から排出された前記排ガスに含まれた過弗化物を分解する触媒が充填された触媒層と、前記触媒層から排出された前記排ガスを冷却する冷却装置とを備えた過弗化物処理装置。

【請求項 12】前記触媒層から排出された前記排ガスの温度を検出する温度検出器と、この温度検出器の測定温度に基づいて前記加熱装置を制御する制御装置とを備えた請求項 11 の過弗化物処理装置。

【請求項 13】前記冷却装置から排出された前記排ガス

に含まれた酸性ガスを除去する酸性ガス除去装置を備えた請求項 11 の過弗化物処理装置。

【請求項 14】前記ケイ素除去装置は、前記排ガス中に水をスプレーするスプレー装置を備えている請求項 11 の過弗化物処理装置。

【請求項 15】前記冷却装置は、前記排ガスの冷却を行う冷却水をスプレーするスプレー装置を備えている請求項 14 の過弗化物処理装置。

【請求項 16】前記ケイ素除去装置は、供給された前記排ガス中に水をスプレーする第 1 スプレーを有する第 1 ケイ素除去装置、及び前記第 1 ケイ素除去装置から供給された前記排ガス中に水をスプレーする第 2 スプレーを有する第 2 ケイ素除去装置を含んでおり、前記第 1 ケイ素除去装置から排出された水、及び前記冷却装置から排出された水を前記第 1 スプレーに導く水供給手段を備えた請求項 15 の過弗化物処理装置。

【請求項 17】前記加熱器、前記触媒層を内蔵する反応器及び前記冷却装置をこの順に一体構造にした請求項 11 の過弗化物処理装置。

【請求項 18】前記一体構造は、前記加熱器、前記反応器及び前記冷却装置を水平方向に配置する横型となし、前記触媒層の上部に未分解の過弗化物の流れを遮断するバッフル部材を設けた請求項 17 の過弗化物処理装置。

【請求項 19】前記触媒層から排出された排ガスと水との間で熱交換を行い、かつ前記水蒸気を生成する熱交換器を、前記触媒層と前記冷却装置との間に設けた請求項 11 の過弗化物処理装置。

【請求項 20】前記触媒層に充填された前記触媒がアルミナ系触媒である請求項 11 乃至請求項 19 のいずれかの過弗化物処理装置。

【請求項 21】半導体製造装置から排出された、過弗化物及びケイ素分を含む排ガスから、このケイ素を除去するケイ素除去装置と、前記ケイ素除去装置の排出後に水及び水蒸気のいずれかが添加された前記過弗化物を含む排ガスを、加熱する加熱装置と、前記加熱装置から排出された前記排ガスに含まれた過弗化物を分解する触媒が充填された触媒層と、前記触媒層から排出された前記排ガスを冷却する冷却装置とを備えた半導体製造装置の排ガス処理装置。

【請求項 22】前記加熱器、前記触媒層を内蔵する反応器及び前記冷却装置をこの順に一体構造とし、一体構造にされた前記加熱器、前記反応器及び前記冷却装置を、前記半導体製造装置が設置される建屋内に設置した請求項 21 の半導体製造装置の排ガス処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、過弗化物の処理方法及びその処理装置に係り、特に半導体製造工場の排ガスに含まれる過弗化物（以下、PFCと称す）の処理に適用するのに好適な過弗化物の処理方法及びその処理

装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造プロセスでは、ドライエッチング工程の場合はエッチングガスに $CF_4$ 等、CVD工程の場合はクリーニングガスに $C_2F_6$ 等、人体に無害で爆発性がなく取り扱いの容易なPFCガスを使用している。これらのPFCガスはエッチング装置又はCVD装置に導入後、高電圧のプラズマ放電によって電離され、活性ラジカル状態でウェーハのエッチング又はクリーニングを行う。しかし、実際にエッチングやクリーニングで消費されるガス量は数～数十vol%で、残りは未

反応のまま系外に排出されている。

【0003】弗素原子は原子半径が小さく結合力が強いため、その化合物であるPFCは安定な物性を有する。PFCは、塩素を含まないFC(フルオロカーボン)やHFC(ヒドロフルオロカーボン)のフロンと、三弗化窒素( $NF_3$ )、六弗化硫黄( $SF_6$ )などの過弗化物で、表1に主なPFC名とその物性及び利用状況などを示す。

【0004】

【表1】

表 1

No.	PFCガス	ガスの物性			日本の消費量	主 要 用 途
		温暖化係数	大気中寿命(年)	毒性、反応性		
1	$CF_4$ (フロン14)	6,300	50,000	不燃性 低毒性	300トン/年('94) 394トン/年('95)	エッチングガス: 75% CVDクリーニングガス: 25%
2	$CF_6$ (フロン116)	12,500	10,000	不燃性 低毒性	4トン/年('94) 200トン/年('95)	P-CVDクリーニングガス
3	$NF_3$ (三弗化窒素)	9,720	179	毒性有り	25トン/年('94) 39トン/年('95)	CVDクリーニングガス: 92% ICエッチングガス: 8%
4	$CHF_3$ (フロン23)	12,100	250		55トン/年('94)	ドライエッチング
5	$C_4F_8$ (フロンC318)	8,700	3,200			エッチング
6	$C_3F_8$ (フロン218)	7,000	2,600			P-CVDクリーニングガス
7	$SF_6$ (六弗化硫黄)	24,900	3,200		26トン/年('94)	ドライエッチング用: 90% CVDクリーニングガス: 10%

【0005】PFCは塩素を含まず、分子構造がコンパ

クトで結合力も強いので、大気中に長時間安定に存在す

る。例えば $\text{CF}_4$ が50,000年、 $\text{C}_2\text{F}_6$ が10,000年、 $\text{SF}_6$ が3,200年と寿命が長い。しかし、温暖化係数が大きく、 $\text{CO}_2$ と比較して $\text{CF}_4$ が6,500倍、 $\text{C}_2\text{F}_6$ が9,200倍、 $\text{SF}_6$ が23,900倍である。このため、地球温暖化の原因として削減が求められている $\text{CO}_2$ に比べて放出量は少ないものの、近い将来の放出規制は必至とみられる。この場合、現状のPFC放出の大半を占める半導体製造工場での排気対策が重要になる。

【0006】現在の半導体製造工場では、例えばエッチング工程による場合、チャンパーにエッチング用のPFCガスを供給し、PFCにプラズマを印加してその一部を腐食作用の高いフッ素原子に変えて、シリコンウェハのエッチングを行う。チャンパー内の排ガスは真空ポンプで連続的に排気されるが、酸性ガスによる腐食を防止する窒素ガスバージが行われている。このため、排ガスの組成の99%が窒素で、残りの1%がエッチングに使用されなかったPFCである。真空ポンプを経由した排ガスは、酸ダクトに導かれて酸性ガスを除去した後、PFCを含んだまま大気中に放出されている。

【0007】従来のPFCの分解技術として、薬剤方式と燃焼方式が実用されている。前者は特殊な薬剤を用いることにより、約400～900℃でフッ素を化学的に固定化する方法で、分解による酸性ガスの発生がないので排ガス処理が不要になる。後者はPFCガスを燃焼器に導き、LPGやプロパンを燃焼させた約1,000℃以上の火炎中で熱分解する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来のPFCの分解技術で、薬剤方式は化学的にPFCと反応した薬剤の再利用ができないので、消耗品として消費される高価な薬剤の交換が頻繁になり、運転コストが焼却方式の10～20倍となる。また、処理するPFCガスに比例した薬剤量が必要で、実用の装置規模は据付面積で約3～5 $\text{m}^2$ と大きい。

【0009】燃焼方式は $\text{C}_2\text{F}_6$ の分解が1,000℃以上、 $\text{CF}_4$ の分解が1,100℃以上の高温で行われるので、多量の熱エネルギーが必要で、高温燃焼による $\text{NO}_x$ や多量の $\text{CO}_2$ の発生もある。また、半導体製造プロセスでのPFCは、不活性の $\text{N}_2$ ガスで希釈されて排出されるため、失火ポテンシャルが高く、十分な運転管理が求められる。

【0010】半導体製造プロセスに対して燃焼方式の適用を検討してみる。PFCは $\text{N}_2$ ガスで希釈された数%濃度の混合ガスとして排出されるので、この混合ガスの燃焼に燃料ガスと共に多量の燃焼用空気が必要になり、結果的に処理ガス量が増えるので、装置規模が大きく据付面積で約0.7～5 $\text{m}^2$ となる。

【0011】例えば、半導体製造プロセスからの100リットル/minの排ガス中に1%の $\text{C}_2\text{F}_6$ が含まれる場

合、熱分解温度の1,000℃以上とするのに必要なLPGは10リットル/min、必要な空気量は過剰率を1.5とすると約400リットル/minとなる。燃焼後の全排ガス量は空気中の酸素が消費され、 $\text{CO}_2$ が30リットル/min発生することから約500リットル/minとなり、製造プロセスからのガス量の約5倍に増える。また、半導体製造工場はクリーンルームのためスペースの制約が大きく、特に既設の工場で新たに処理装置を配置するときのスペースの確保は容易ではない。

【0012】一方、PFCと化学組成は類似しているが、オゾン破壊作用のあるCFC（クロロフルオロカーボン）やHCFC（ヒドロクロロフルオロカーボン）のフロンに対しては、約400℃で分解を開始する触媒方式が実用されている。CFCやHCFCは組成中に原子半径の大きい塩素を含むため、原子半径の小さいフッ素や水素と結合した分子構造がいびつになり、このため比較的低温での分解が可能になる。

【0013】しかし、PFCは塩素を含まず分子構造がコンパクトで結合力が強いので、その分解温度は約700℃と高く、この触媒方式は適用できなかった。最近、本発明者等は約700℃の反応温度をもち、PFCの分解にも適用可能なアルミナ系触媒の開発に成功し、先に出願している（特願平9-4349号、特願平9-163717号）。本発明は、この触媒を排ガス処理に適用してなされたものである。

【0014】本発明の目的は、触媒を用いた上で分解反応を向上できる過弗化物の処理方法及びその処理装置を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】第1発明の特徴は、過弗化物及びケイ素を含む排ガスからこのケイ素を除去し、その後、水及び水蒸気のいずれかが添加された、過弗化物を含む排ガスを、触媒が充填された触媒層に供給し、過弗化物を触媒によって分解することにある。第1発明は、触媒に供給する排ガスからケイ素が予め除去されているので、排ガスに添加された水（または水蒸気）と排ガス中のケイ素との反応によって生じる固体粒子が触媒に形成されたポーラスを塞ぐことを防止できる。また、第1発明は、固体粒子が触媒間に形成される間隙を閉塞することも防止できる。このため、第1発明は、触媒の表面積を有効に活用できるので、過弗化物の分解反応を向上できる。第1発明は、過弗化物の分解効率を向上できる。

【0016】第2発明の特徴は、加熱は前記排ガスの温度が650℃以上になるように行う。好ましくは、アルミナ系触媒を用いるので、650～750℃の反応温度で過弗化物を効率良く容易に分解することができる。

【0017】第3発明の特徴は、冷却された排ガスから酸性ガスを除去することにある。これによって、排ガスに含まれている酸性ガスが著しく低減される。

【0018】第4発明の特徴は、排ガスからのケイ素の除去は、第1ケイ素除去装置及び第2ケイ素除去装置を用いて行われ、第1ケイ素除去装置から排出された排ガスを、第2ケイ素除去装置に供給し、第2ケイ素除去装置内で水と排ガスとを接触させ、第1ケイ素除去装置内で、排ガスと、第1ケイ素除去装置から排出された排水、及び分解ガスを含む排ガスを冷却した冷却水の混合水とを接触させることにある。

【0019】第1ケイ素除去装置内で、第1ケイ素除去装置から排出された排水及び分解ガスを含む排ガスと接触された冷却水の混合水と、ケイ素を含む排ガスとを接触させるので、排ガスに含まれるケイ素の一部が上記混合水によって除去される。このため、第2ケイ素除去装置内に供給される新しい水の量が減少するので、処理される排水量が減少する。また、排ガスに含まれるケイ素が第1ケイ素除去装置及び第2ケイ素除去装置によって除去されるので、排ガスに含まれるケイ素の除去効率が向上する。

【0020】好ましくは、加熱器、反応器及び冷却装置を一体化構成とし、小型化と熱損失の低減を図る。また、好ましくは、一体化構成で、これらが水平方向に配置される横型とし、反応器の触媒層の上部に未分解の過弗化物の流れを遮断するバッフル部材を設けたことにある。これにより、時間の経過と共に触媒が下方に沈降して、触媒層の上部に生じる空隙を通過するガスを遮断できる。

【0021】さらに、好ましくは、反応器と冷却装置の間に、分解ガスを含む排ガスと反応水との間で熱交換を行う熱交換器を設けたことにある。これにより、加熱エネルギーと冷却水量を半減できる。

【0022】上記のPFC処理装置を、半導体製造工場のドライエッチング工程またはCVDクリーニング工程後の排ガスの処理装置として適用し、効率のよいPFCの分解処理が実現できる。また、PFC処理装置の出口、または入口と出口の排ガス中のPFCの濃度を測定し、処理状況を監視する管理手段を設け、処理の健全性や触媒交換時期などをチェックする。更に、上記の一体化、



$\text{SiO}_2$  は、固体の微粒子であるので、生成と同時にスプレーされた水により排ガスから除去される。HFも、水への溶解度が大きいので、同様に排ガスから除去できる。前置スプレー11から排出された $\text{SiO}_2$  及びHFを含む排液は、配管75を通過して除去装置（酸性ガス除去装置）17の底部に導かれる、廃液として処理される。なお、排ガスに同伴している不純物の除去はスプレーではなく、バブリング方式で水と接触させてもよい。

【0028】不純物を除去した後の $\text{CF}_4$ を含む排ガスは、配管35から供給される反応用の水（または水蒸気）と混合されて配管4にて加熱器12に導入される。排ガス中への水（または水蒸気）の供給は、触媒層14

特に横型のPFC処理装置を半導体製造工場のダクトエリアに配置することで、既設工場に付設するときのスペース問題を解決できる。

【0023】なお、本発明でいうPFCは、過弗化物で、塩素を含まないFC、HFCのフロンや三弗化窒素（ $\text{NF}_3$ ）、六弗化硫黄（ $\text{SF}_6$ ）などを含むが、実質的には半導体製造工場で使用されている表1に示す過弗化物を指す。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の触媒を用いたPFC処理装置について、半導体製造プロセスからの排ガス処理に適用した複数の実施例を詳細に説明する。各実施例の図面を通し、同等の構成要素には同一の符号を付してある。

【0025】〔実施例1〕図1は、排ガス中から $\text{CF}_4$ を分解、除去するPFC処理装置を示す。本実施例のPFC処理装置1は、ドライエッチング工程を持つ半導体製造プロセスからのエッチングガス（ $\text{CF}_4$ ）を含む排ガスに対し、不純物除去の注水を行う前置スプレー11、排ガスと水を導入して加熱する加熱器12、触媒層14を充填し $\text{CF}_4$ を加水分解する反応器13、分解ガスを冷却し $\text{CO}_2$ などを水に溶解させる冷却装置16、排気中の酸性ガスを除去する除去装置17からなる。以下では、加熱器12、反応器13及び冷却装置16の処理プロセスを、特にPFC分解処理部と呼ぶことがある。

【0026】半導体製造プロセスからの排ガスには、エッチングプロセスで消費されなかった約1vol%の $\text{CF}_4$ と共に、エッチングで生成した $\text{SiF}_4$ 等が不純物として含まれる。この不純物による触媒層14の閉塞および劣化を防止するために、真空ポンプ21を経由した排ガスは、配管3により前置スプレー（ケイ素除去器）11に導入される。配管37から供給される水は、スプレー2により前置スプレー11の容器内に連続的に注水され、排ガス中の $\text{SiF}_4$ は（1）式の反応により $\text{SiO}_2$ とHFに分解される。

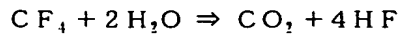
【0027】

での $\text{CF}_4$ の反応が、 $\text{CF}_4$ と $\text{H}_2\text{O}$ による加水分解となるためである。反応水（または蒸気）の供給流量は、 $\text{CF}_4$ の1モルに対し約2.5倍となる。

【0029】加熱器12は、電気ヒータ32による間接加熱により、触媒層14で $\text{CF}_4$ の分解が開始する約700℃の温度まで排ガスを加熱する。温度制御装置30は、反応器13の入口に配置された温度計31で計測した排ガス温度 $T_e$ を基に電気ヒータ32の電流を調整し、触媒層14での反応温度を維持するように温度制御する。 $\text{CF}_4$ の場合は、約650～750℃に加熱される。

【0030】加熱された $\text{CF}_4$ を含む排ガスは、触媒が

充填された反応器13に供給される。触媒層14には後述のアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )系の触媒が充填され、 $\text{CF}_4$ は $\text{H}_2\text{O}$ と(2)式のように反応して、 $\text{HF}$ と $\text{CO}_2$ に



排ガス中に含まれている $\text{PFC}$ が $\text{C}_2\text{F}_6$ の場合は、

(3)式のように反応して、 $\text{CO}_2$ と $\text{HF}$ に分解する。

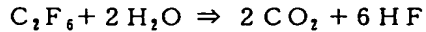


図2は、アルミナ系触媒による $\text{PFC}$ の分解特性で、横軸に反応温度、縦軸に分解率を示している。本特性は、上記した先願の一実施例であり、使用した触媒の組成は $\text{Al}_2\text{O}_3$ が80%、 $\text{NiO}_2$ が20%である。供試ガスには $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 及び $\text{C}_4\text{F}_8$ の4種の $\text{PFC}$ を用いた。試験条件は $\text{PFC}$ ガス濃度を0.5%、 $\text{SV}$ を1000/hである。また、反応水として理論値の約10倍を加えた。図2に示すように、4種の $\text{PFC}$ とも約700℃の反応温度で100%近い分解率が得られている。 $\text{CF}_4$ 及び $\text{CHF}_3$ では約650℃で95%以上、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 及び $\text{C}_4\text{F}_8$ でも約670℃で80%以上の分解率である。この触媒によれば約650~750℃の反応温度で $\text{PFC}$ の実用的な分解が可能となる。

【0033】触媒層14から排出された、分解ガスである $\text{CO}_2$ 及び $\text{HF}$ を含む高温の排ガスは、冷却装置16のスプレー6及び7によって連続的に供給される水によって、温度を100℃以下に冷却して、除去装置17に導入される。スプレー6及び7への冷却水の供給は、配管38及び39によって行われる。スプレーによらずに、水槽の中に高温の排ガスをバブリングして冷却してもよい。また、スプレー6及び7からは、水の替りにアルカリ溶液を供給してもよい。なお、 $\text{HF}$ の一部はスプレー6及び7から噴射される冷却水に吸収、除去される。冷却装置16から排出された廃液は、配管8及び75により除去装置17の底部に導かれる。

【0034】除去装置17は、排ガス中に約4vol%含まれる高濃度の $\text{HF}$ を除去するために、プラスチック製のラヒシリングを詰めた充填層10にスプレー36から水を連続的に供給し、水と分解ガスを十分に接触させることで、 $\text{HF}$ を4%から数ppmまで低減する。スプレー36への水の供給は、配管76によって行われる。無害化された分解ガスは、排風機22を介して配管43により系外に排出される。

【0035】冷却装置16及び除去装置17の内部は排風機22によって負圧に維持され、排ガス中に含まれる $\text{HF}$ 等が系外に漏洩するのを防止している。なお、除去装置17もバブリング方式が可能である。ただし、スプレー方式ないしは充填塔方式の方が圧力損失が少なく、排気用の排風機を小さくできる。

【0036】一方、前置スプレー11、冷却装置16、除去装置17から排出した不純物及び $\text{HF}$ を含む廃液は、排水ポンプ23の駆動により配管42を通して図示していない中和処理装置へ導かれ、排水処理される。

分解される。

【0031】

…(2)

【0032】

…(3)

【0037】本実施例は、ケイ素除去器である前置スプレー11において、排ガスに含まれるケイ素が $\text{SiO}_2$ として予め除去されるので、 $\text{SiO}_2$ 等の固体粒子が反応器3の触媒層14に持ちこまれない。前置スプレー11を設置しない場合には、配管35から供給される水によって、配管4と配管35との合流点より下流側で

(1)式の反応が生じ、 $\text{SiO}_2$ が生成される。この $\text{SiO}_2$ が触媒層14内に流入した場合には、以下の①及び②の問題を生じる。① $\text{SiO}_2$ が触媒に形成されたポアラスを塞ぐ。②触媒間に形成される間隙を閉塞する。①及び②に起因して触媒の表面積が減少し、 $\text{PFC}$ の分解反応が低下する。また、②に起因して触媒間における排ガスの流れが悪くなり、触媒と排ガスの接触が阻害される。これも、 $\text{PFC}$ の分解反応の低下につながる。本実施例は、前置スプレー11において強制的に(1)式の反応を発生させて排ガスから $\text{SiO}_2$ を事前に除去するので、上記の問題が生じなく、 $\text{PFC}$ の分解効率を向上できる。本実施例は、触媒を用いて高効率で $\text{PFC}$ の分解処理を実現でき、地球温暖化の原因ガスの一つである $\text{PFC}$ の大気中への放出を回避できる。

【0038】本実施例によれば、従来の燃焼方式より十分に低い温度で $\text{CF}_4$ の分解が可能になり、熱エネルギーや水などのユーティリティも少なく済む。半導体工場の場合、分解ガス温度の低いことは火災に対する安全面からも有利である。また、触媒は寿命が長く再利用も可能なので、薬剤方式に比べて運転コストを大幅に低減できる。

【0039】上記実施例は、半導体工場がエッチングプロセスの処理ガスに $\text{CF}_4$ を採用する場合を対象としたが、これに限られるものではない。例えば、 $\text{CVD}$ でクリーニングガスに $\text{C}_2\text{F}_6$ を採用する場合の排ガスも、同様の構成で処理できる。その他、表1に示した $\text{PFC}$ に対し、同様の構成と約700℃前後の反応温度で処理が可能である。

【0040】〔実施例2〕図3に、実施例1の $\text{PFC}$ 分解処理部を一体化構成にした $\text{PFC}$ 分解処理部を示す。加熱器12、反応器13、冷却装置16及び熱交換室15が、フランジ部121、131及び161で一体的に結合されている。加熱器12、反応器13及び熱交換室15は、保温材122、132、152をそれぞれ内装している。この $\text{PFC}$ 分解処理部によれば、処理装置を小型化でき、温度制御装置30による制御の応答性も改善できる。また、各機器間を配管接続する場合に比べて

熱損失が低減できる。なお、熱交換室15を持たない一体化構成でもよい。

【0041】半導体製造工場内は建屋全体が空調管理されたクリーンルームとなるので、工場全体の床面積を少なくするために、機器の設置スペースを小さくすることが望まれる。本実施例におけるPFC分解処理部によれば、約1%の $CF_4$ を含む100リットル/min程度の排気ガス処理能力を備えるPFCガス処理装置で、据付け面積が約0.4 $m^2$ になる。これは、燃焼方式及び薬剤方式を採用すると仮定した場合の据付け面積の数分の1～10分の1程度である。

【0042】更に、本実施例では、反応器13から排出された約700℃の排ガスの熱を有効利用する熱交換室15が、反応器13と冷却装置16の間に設けられている。熱交換室15内には、反応水を供給する配管35に接続された伝熱管151が設置されている。反応水は伝熱管151内で水蒸気となり、この水蒸気は配管153により加熱器12の入口側に導かれる。

【0043】図4は、図3に示す一体化構成のPFC分解処理部適用されたPFC処理装置1Cを示している。伝熱管151の入口には低温の反応水（配管35で供給）が流入する。この反応水は、熱交換室15内で約700℃の排ガスと熱交換され、100℃以上の水蒸気となって配管153により加熱器12に導入される。一方、排ガスはその熱交換によって約300℃以下に冷却されて、冷却装置16に導かれる。反応水と高温の分解ガスとの間で熱交換が行われるので、熱エネルギーの回収が可能になり、加熱に必要なエネルギーや冷却に必要な水量をそれぞれ半減できる。

【0044】〔実施例3〕図5は、PFC処理装置1を適用した半導体製造工場の排気管理システムを示す。3台のドライエッチング装置5にPFC処理装置1をそれぞれ接続している。ガスクロマトグラフ40は、各PFC処理装置1の入口側及び出口側から採取した排ガス中のPFC、例えば $CF_4$ などの濃度を測定し、各測定値を監視装置45に伝送している。なお、入口側からのガス採取管46Aには酸性ガス除去フィルタ41が設けられている。

【0045】このシステムを具体的に説明する。各ドライエッチング装置5は、内部にPFCガスの1種である $CF_4$ をエッチングガスとして供給してウェハに対するエッチング処理をそれぞれ行っている。各ドライエッチング装置5の排ガスは、真空ポンプ21A、21Bの駆動により、配管44A、44Bを通して配管29に達し、該当するPFC処理装置1に導かれる。その排ガスは、エッチング処理で消費されなかった約1vol%の $CF_4$ 、及びエッチングで生成された $SiF_4$ を含んでいる。排ガスは、PFC処理装置1で処理された後、配管43を通して酸ダクト（排気ダクト）25に排気される。配管3内の排ガスの一部はガス採取管46A、酸性

ガスフィルタ47によって、それぞれガスクロマトグラフ40に導かれる。配管43内の排ガスもガス採取管46Bによって、それぞれガスクロマトグラフ40に導かれる。各PFC処理装置1に供給される排ガス、及び各PFC処理装置1から排出された排ガス内の $CF_4$ 濃度が、ガスクロマトグラフ40によって測定される。監視装置45は、ガスクロマトグラフ40から $CF_4$ 濃度の測定値を入力する。監視装置45は、ある配管43内の $CF_4$ 濃度が第1設定値よりも高いとき、異常発生の通知のために該当するPFC処理装置1の警報器51を点滅させながら警報音を発生させる。監視装置45は、ある配管29内の $CF_4$ 濃度が第2設定値よりも高いとき、異常発生の通知のために該当するドライエッチング装置5の警報器50を点滅させながら警報音を発させる。

【0046】本実施例は、PFC処理装置1に供給される排ガス中のPFC濃度と、その出口から未分解により排出されるPFC濃度が各装置5毎に測定される。この結果より、監視装置42は処理装置1の出口排気のPFC濃度を監視し、目標値を満たしていない場合に表示あるいは警報を出力する。さらに、PFC処理装置1の入口側と出口側のPFC濃度による分解率から、触媒反応の健全性ないしは触媒劣化による交換時期をチェックする。

【0047】〔実施例4〕図6は、半導体製造工場のレイアウトを示している。半導体製造工場の建屋59は、グレーチング52より上方及び下方ともクリーンルーム53、54となっている。クリーンルーム54内の空気は、ブロー55A、55Bの駆動により、フィルタ55A、55Bで浄化されて配管57A、57Bでクリーンルーム53に導かれる。この空気は、フィルタ58で再度浄化される。クリーンルーム53はクリーンルーム54よりもクリーン度が高い。ドライエッチング装置5は、製造装置エリアであるクリーンルーム53に設置される。クリーンルーム54は、真空ポンプ21A、21B等が設置される補機エリア103、配管及びダクト類を通す配管ダクトエリア102となっている。

【0048】本実施例は、2台のPFC処理装置1'をダクトエリア102に配置している。ダクトエリア102には酸ダクト25が設置され、酸性ガスを含む排ガスは酸ダクト25によって酸性ガス処理装置（図示せず）に導かれて処理される。従って、本実施例のPFC処理装置1'は、上記したPFC処理装置1の最後段の除去装置17を省略し、冷却後のHFなどを含む排ガスを、直接、酸ダクト（排気ダクト）25に排気する。

【0049】これによれば、スペースの確保に困難のある既設の半導体製造工場においても、PFC処理装置の設置が容易になる。この場合、ダクトエリア102は一般に高さ寸法が小さいので、PFC処理装置1'を図示のように横向きに細長くできれば、ダクトエリア102



への配置がより容易になることが多い。

【0050】図7に、横型のPFC処理装置1'の構造を示す。図3の縦型構造に対し、各機器を水平方向に並べて一体化した構造としている。前置スプレー11と冷却装置16のスプレーの流れを上から下に行えば、横型配置によっても機能的には変わるところがない。ただし、触媒層14を横向きとした場合、時間が経つと触媒が僅かに沈降して触媒層14の上部に空隙を生じ、この空隙を未分解の処理対象ガス(PFCガス)が通過してしまう恐れがある。そこで、触媒層14の上部にじゃま板141が設けられている。更に、反応器13の入口側及び出口側には、触媒の横移動を押える多孔板の押え板142、143が設置される。図7(b)に示すように、円筒上の触媒層14の上部に扇形のじゃま板141が配置され、扇形の高さは沈下による最大空隙幅をカバーできるものとする。このじゃま板141により、運転中に触媒層14上部に空隙が生じて、そこを通り抜けるガスを遮断でき、処理対象ガスは全て触媒層14を通過して分解される。

【0051】本実施例によれば、機器の配置スペースに余裕のない既設の半導体工場において、配管ダクトエリア102を利用することでPFC処理装置の設置を容易にし、地球温暖化防止のための近い将来の排気ガス規制に対応することができる。なお、PFC処理装置の縦型(図3)と横型(図7)は、適用場所のスペースの事情に応じて適宜選択される。

【0052】〔実施例5〕本発明の他の実施例であるPFC処理装置1Bを、図8に示す。PFC処理装置1Bは、PFC処理装置1の前置スプレー11を前置スプレーであるケイ素除去装置11Aに替え、戻り配管60を新たに備えたものである。ケイ素除去装置11Aは、ケイ素除去器11B及び11Cを備える。ケイ素除去器11Bは、スプレー2Aを容器内に設置する。ケイ素除去器11Cは、スプレー2B、及び充填物を敷き詰めた拡散部59を容器内に設置する。ケイ素除去器11B及び11Cの容器は、HFによる腐食を防止するために、耐食性がある塩化ビニールで構成される。戻り配管60は、排水ポンプ23の下流側に配管42に接続され、しかも、スプレー2Bに接続される。配管37がスプレー2Aに接続される。

【0053】 $CF_4$ 及び $SiF_4$ 等が不純物として含まれる排ガスが、配管3によりケイ素除去器11Cの容器内に排出される。排ガスは、容器内を上昇して拡散部59を通過して容器内を拡散して流れるようになる。排水ポンプ23から吐出された一部の排水が、戻り配管60を経てスプレー2Bから噴射される。排水ポンプ23から吐出された排水中のFイオン及びSiイオンの濃度は、数十ppm以下である。この排水は、Si及びHFの除去性能を十分に有している。排ガスに含まれる一部の $SiF_4$ とスプレーされた排水との接触によって、

(1)式の反応が生じる。生成された $SiO_2$ は排水により排ガスから除去される。また、HFは排水に溶解する。

【0054】ケイ素除去器11Cから排出された排ガスは、ケイ素除去器11Bに導かれる。配管37から供給される新しい水が、スプレー2Aからケイ素除去器11B内に噴射される。ケイ素除去器11Bでは、排ガス中に残留している $SiF_4$ とスプレーされた水との接触によって、(1)式の反応が生じる。 $SiO_2$ 及びHFを含むケイ素除去器11Bの排液は、ケイ素除去器11Cに導かれ、スプレー2Bから噴射された排液と共に配管41を通過して除去装置17の底部に導かれる。PFC処理装置1Bの他の部分での処理は、PFC処理装置1での処理と同じである。

【0055】PFC処理装置1BのPFC分解処理部は、PFC処理装置1のPFC分解処理部を一体化した構成を有する。PFC処理装置1BのPFC分解処理部の構成を図9を用いて説明する。

【0056】本実施例におけるPFC分解処理部は、加熱器12、反応器13及び冷却装置16を一体化したものである。ケーシング62及び内管63は、加熱器12及び反応器13で共有される。内管63の内径は下部よりも上部で小さい。内管63のフランジ66がボルトでケーシング62のフランジ68に固定される。加熱器12と反応器13は一体構造である。環状板64が内管63の上部に設置される。加熱器12は、環状板64よりも上方に位置し、電気ヒータ32及びこれを覆う断熱材122を有する。ギャップ73がケーシング62と環状板64との間に形成される。ギャップ73は、高温(700℃)の排ガスの熱が内管63及び環状板64からケーシング62に伝わり、外部に放出されることを防止する。すなわち、排ガスのヒートロスが減少できる。

【0057】反応器13は、環状板64よりも下方に位置する。反応器13は、金網74上にアルミナ系触媒を充填してなる触媒層14を有する触媒カートリッジ65を備える。アルミナ系触媒は $Al_2O_3$ 80%、 $NiO_2$ 20%を含む触媒である。触媒カートリッジ65は内管63内に挿入されている。円筒70は、フランジ69をフランジ68に結合することによって、ケーシング62に取り付けられる。触媒カートリッジ65はフランジ67をフランジ68に係合することによってケーシング62に保持される。反応器13は、ケーシング62と内管63との間に設置された保温用ヒータ(図示せず)を有する。パッフル72を有するパッフル保持部材71が、円筒70に取り付けられる。冷却装置16は、パッフル保持部材71の下方に位置し、これに取り付けられる。空気が配管61によって加熱器12内に供給される。

【0058】本実施例における加熱器12、反応器13及び冷却装置16は、PFC処理装置1のそれらと同じ機能を発揮する。

【0059】PFC処理装置1BはPFC処理装置1で得られる効果を生じる。PFC処理装置1Cは、給水配管38から供給される新しい水の量が減少するので、中和処理装置（図示せず）に導かれる排水量が減少する。また、(1)式の反応がケイ素除去器2及び72の二個所で生じるので、排ガスに含まれる $\text{SiF}_4$ 等のSi成分の除去効率が向上する。また、バッフル72の設置によって、バッフル保持部材71内から冷却装置16内に排ガスを導く通路が蛇行するので、スプレー6及び7から噴射された冷却水の飛沫が触媒層14に達することを防止できる。このため、その飛沫による触媒層14の温度低下が防止できるので、未分解のPHCの排出がなくなる。

【0060】図8の構成において、戻り配管60を、配管42ではなく、除去装置17の底部に直接接続してもよい。この場合には、スプレー2Bに廃液を供給するためのポンプを、戻り配管60に設置する必要がある。このような構成においても、図8の構成と同じ効果を得ることができる。

【0061】

【発明の効果】第1発明によれば、触媒の表面積を有効に活用できるので、過弗化物の分解反応を向上でき、過弗化物の分解効率を向上できる。

【0062】第2発明によれば、650℃以上（好ましくは、650～750℃）の反応温度で温暖化効果の大きい過弗化物を効率良く容易に分解することができ、地球温暖化を抑制できる。

【0063】第3発明によれば、排ガスに含まれている酸性ガスが著しく低減でき、大気中に放出される酸性ガス（例えばHF）の量が著しく減少する。

【0064】第4発明によれば、ケイ素の除去に用いられる新しい水の量が減少するので、処理する排水の量を減少できる。また、第1ケイ素除去装置及び第2ケイ素除去装置によってケイ素を除去するので、排ガスに含ま

れるケイ素の除去効率が著しく向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好適な一実施例であるPFC処理装置の構成図である。

【図2】アルミナ系触媒によるPFCの分解率を示す特性図である。

【図3】一体化構造のPFC分解処理部の一例（縦型）を示す構成図である。

【図4】図3のPFC分解処理部を適用した本発明の他の実施例であるPFC処理装置の構成図である。

【図5】図1のPFC処理装置を適用した半導体製造装置の排気管理システム構成図である。

【図6】図7のPFC処理装置を配置した半導体製造工場の概略のレイアウトを示す説明図である。

【図7】本発明の他の実施例であるPFC処理装置の構成を示し、(a)はPFC処理装置の概略縦断面図、(b)は(a)のじゃま板141付近でのPFC処理装置の軸方向に直行する方向における縦断面図である。

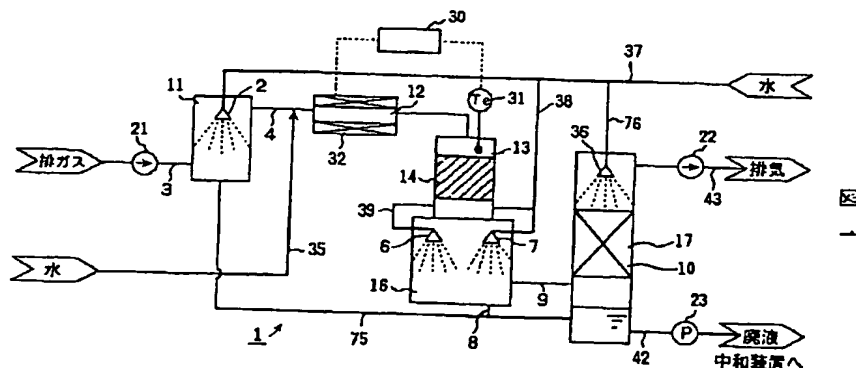
【図8】本発明の他の実施例であるPFC処理装置の構成図である。

【図9】図8のPFC分解処理部の詳細構成図である。

【符号の説明】

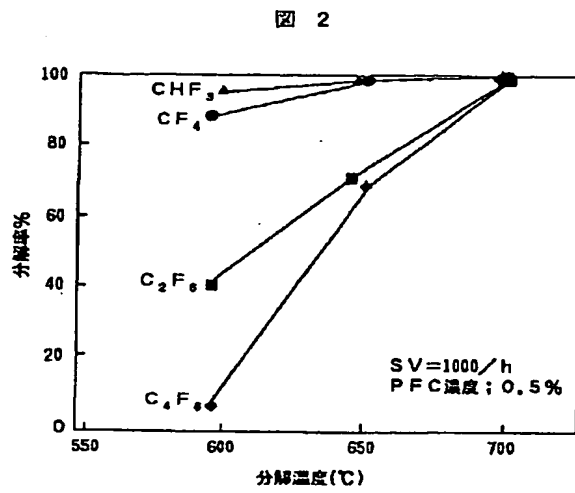
1, 1', 1C, 1B…PFC処理装置、2, 2A, 2B, 6, 7, 36…スプレー、5…ドライエッチング装置、11…前置スプレー、11A…ケイ素除去装置、11B, 11C…ケイ素除去器、12…加熱器、13…反応器、14…触媒層、15…熱交換室、16…冷却装置、17…除去装置、21…真空ポンプ、22…排風機、23…排水ポンプ、25…酸ダクト、30…温度制御装置、31…温度計、32…電気ヒータ、40…ガスクロマトグラフ、41…酸性ガス除去フィルタ、60…戻り配管、72…バッフル戻り配管、101…製造装置エリア、102…配管ダクトエリア、103…補機エリア、141…じゃま板、151…伝熱管。

【図1】

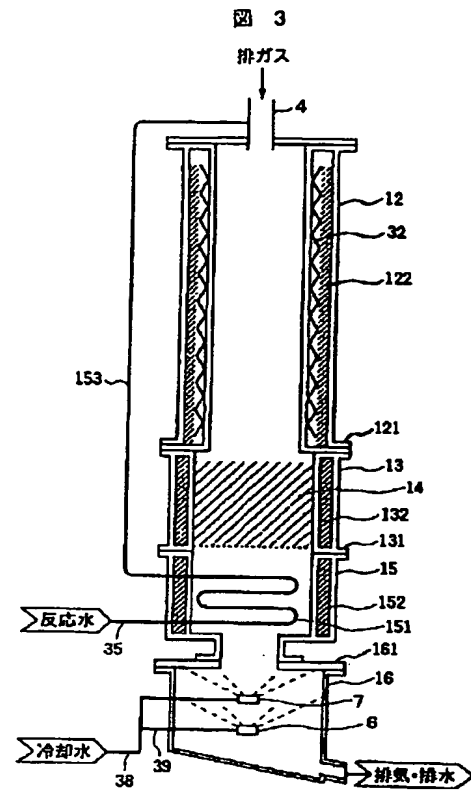


図一

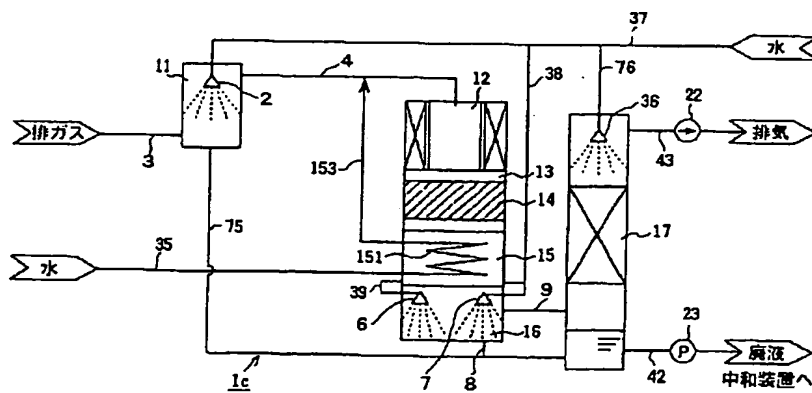
【図2】



【図3】

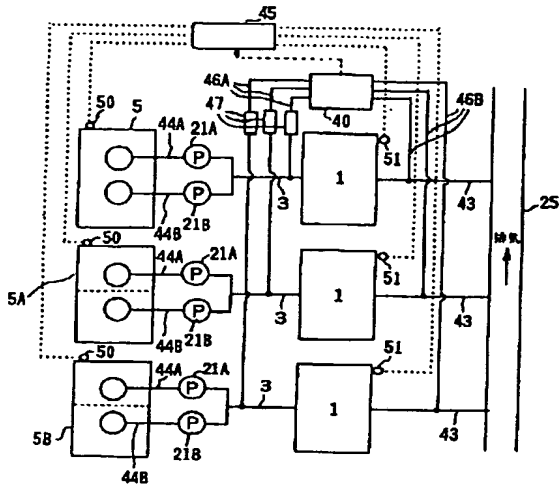


【図4】

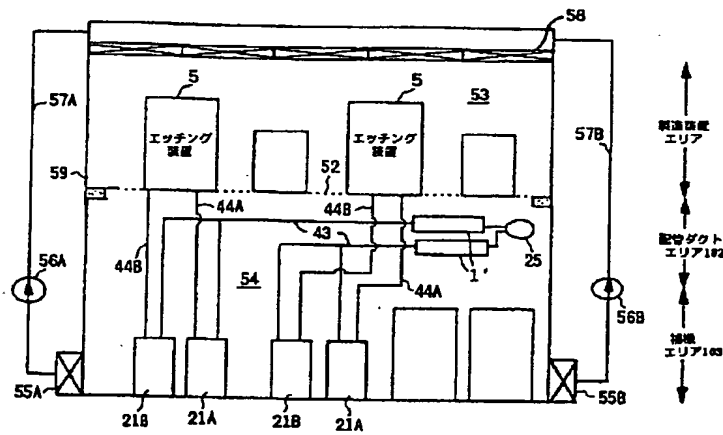


【図5】

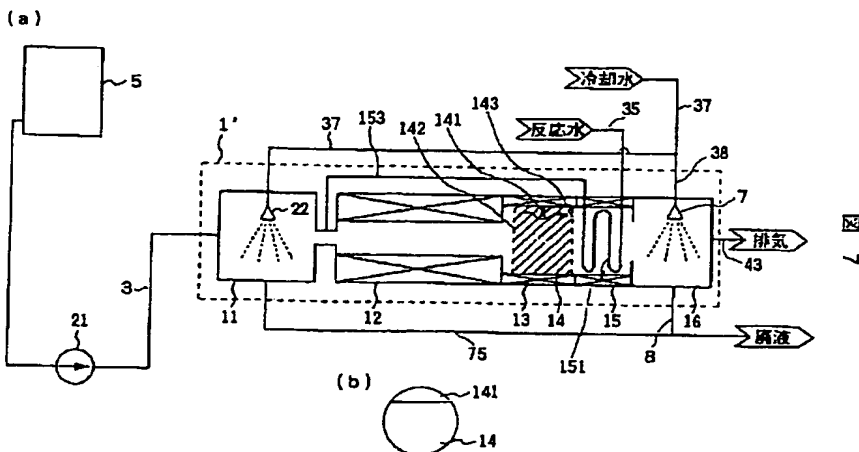
図 5



【図6】

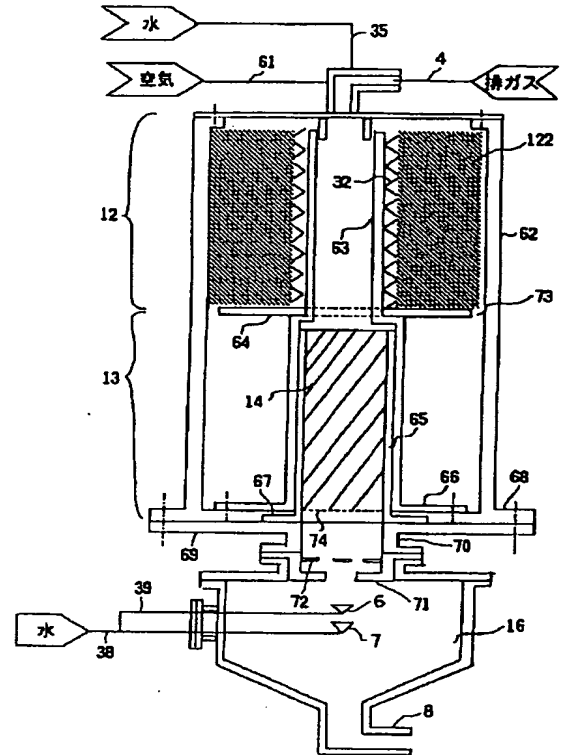


【図7】

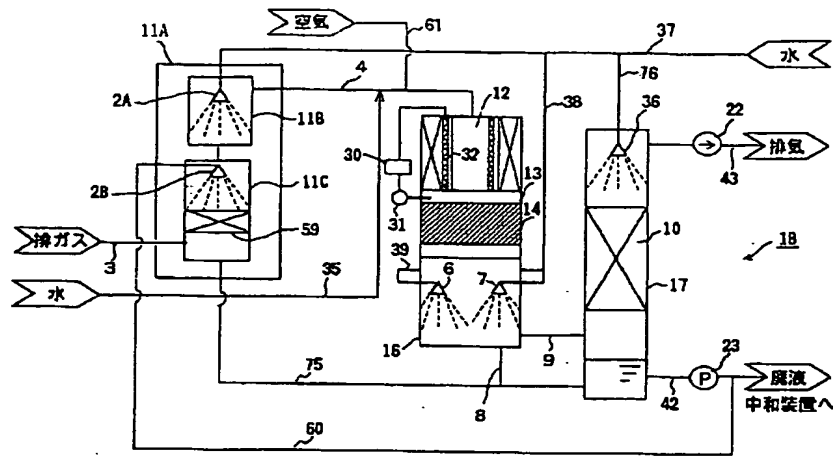


【図9】

図 9



【図8】

図  
8

フロントページの続き

(72)発明者 森 俊浩  
茨城県日立市大みか町三丁目18番1号 茨  
城日立情報サービス株式会社内

(72)発明者 横山 久男  
茨城県日立市幸町三丁目2番1号 日立エ  
ンジニアリング株式会社内

(72)発明者 富山 高行  
茨城県日立市弁天町三丁目10番2号 日立  
協和エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 高野 利英  
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会  
社日立製作所日立工場内

(72)発明者 玉田 慎  
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会  
社日立製作所日立工場内

(72)発明者 菅野 周一  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内